

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 761 746 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(51) Int. Cl.⁶: **C08K 13/08**
// (C08K13/08, 3:00, 11:00)

(21) Anmeldenummer: 96112605.9

(22) Anmeldetag: 05.08.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 17.08.1995 DE 19530200

(71) Anmelder: **BAYER AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Bödiger, Michael, Dr.
41539 Dormagen (DE)
• Eckel, Thomas, Dr.
41540 Dormagen (DE)
• Wittmann, Dieter, Dr.
51375 Leverkusen (DE)
• Alberts, Heinrich, Dr.
51519 Odenthal (DE)

(54) **Feinsteilige anorganische Pulver als Flammenschutzmittel in thermoplastischen Formmassen**

(57) Thermoplastische Formmassen enthaltend:

A Ein thermoplastisches Polycarbonat,

B. 0,01 bis 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (A)
feinsteiliges anorganisches Pulver mit einem
mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 100
nm.

und

C. 0,1 bis 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (A)
Flammenschutzmittel.

EP 0 761 746 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend thermoplastische Polycarbonate, feinsteilige anorganische Pulver und Flammschutzmittel.

Thermoplastische Polymere und Mischungen verschiedener thermoplastischer Polymerer spielen als Hauptbestandteil von Konstruktionswerkstoffen eine bedeutende Rolle. Die meisten dieser Werkstoffe enthalten Additive, z.B. Stabilisatoren, Farbstoffe, Entformungsmittel, Flammschutzmittel, Antistatika.

Als Flammschutzmittel für thermoplastische Polycarbonate dienen üblicherweise Halogenverbindungen, Phosphorverbindungen oder Salze organischer Säuren wie z.B. der Sulfonsäure.

EP 0 174 493 (US-PS 4 983 658) z.B. beschreibt flammgeschützte, halogenhaltige Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Pfcopolymerisat, Monophosphaten und einer speziellen Polytetrafluorethylen-Formulierung.

In der US-PS 5 030 675 werden flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Polymerisat, Polyalkylenterephthalat mit Monophosphaten und fluorierten Polyolefinen als Flammschutzmittel beschrieben.

Auch Diphosphate sind als Flammschutzmittel bekannt. In J-A 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Diphosphats aus Phosphoroxchlorid, Diphenolen (z.B. Hydrochinon, Bisphenol A) und Monophenolen (z.B. Phenol, Kresol) beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammschutzmittel eingesetzt werden.

In der EP-A 0 363 608 (= US-PS 5 204 394) werden Mischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymerisat oder Pfcopolymerisat mit oligomeren Phosphaten als Flammschutzmittel beschrieben und in US-PS 5 061 745 Mischungen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Pfcopolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymerisat mit Monophosphaten als Flammschutzmittel.

Feinsteilige anorganische Substanzen werden technisch zu verschiedenen Zwecken verwendet z.B. zur Herstellung transparenter Materialien für optische Anwendungen (Linsen) vgl. FR-A 2 682 389, kratzfester Beschichtungen (J-A 03 279 210), leitfähiger Beschichtungen (J-A 05 239 409 und J-A 04 303 937) und als Füllstoff für Kunststoffe (DD 296 897, DE-A 4 124 588 und J-A 02 188 421). Der Einsatz dieser feinsteiligen anorganischen Substanzen in Kombination mit Flammschutzmitteln in Polycarbonat-Formmassen ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

Dieser Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß ein Zusatz von feinsteiligen anorganischen Pulvern zusammen mit Flammschutzmitteln in thermoplastischen Polycarbonat-Formmassen eine drastische Reduktion der Nachbrennzeiten und damit eine erhebliche Verbesserung des Flammschutzes bewirkt.

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen enthaltend:

A. Ein thermoplastisches Polycarbonat

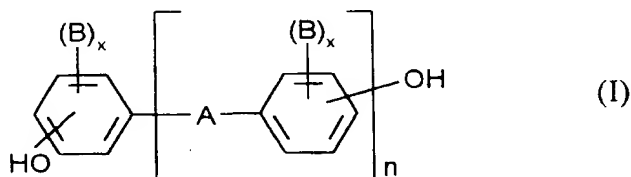
B. 0,01 bis 50, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (A) feinsteiliges anorganisches Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 nm, vorzugsweise 1 bis 50 nm, insbesondere 1 bis 30 nm

und

C. 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (A) Flammschutzmittel.

Thermoplastische Polycarbonate A

Bevorzugte Polycarbonate sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (I)



worin

A eine Einfachbindung, ein C₁-C₅-Alkyl, ein C₂-C₅-Alkyliden, ein C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S- oder -SO₂-.

B Chlor, Brom

X 0, 1 oder 2 und

5 n 1 oder 0 sind.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

10 Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 (Le A 19 006) oder Mono-
15 alkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8-20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472.2 (Le A 23 654), wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethyl-heptyl)-phenol.

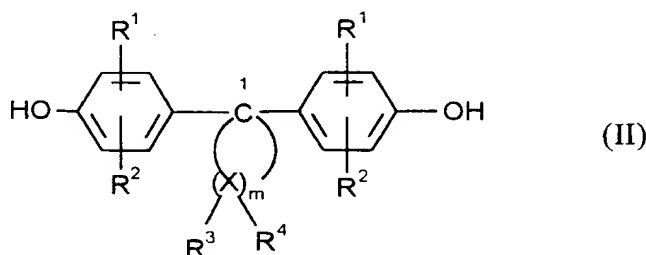
Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole (I).

20 Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w , Gewichtsmittel, gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

Geeignete Diphenole der Formel (I) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.
25

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5 dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole sind auch alkylsubstituierte Dihydroxydiphenylcycloalkane der Formel (II),



worin

45 R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, bevorzugt Phenyl, und C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Benzyl,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5,

50 R^3 und R^4 für jedes X individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl

und

55 X Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom X R^3 und R^4 gleichzeitig Alkyl bedeuten.

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, an 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol A-Homopolycarbonat auch Polycarbonat-Siloxan-Blockcopolymerie.

5 Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyestercarbonate ersetzt werden.

Die thermoplastischen Polycarbonate können teilweise durch Homopolymerisate oder Copolymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren ersetzt werden. Auch Mischungen verschiedener Homo- oder Copolymerisate sind geeignet.

10 Beispiele für Homopolymerisate und Copolymerisate von einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren ("Vinylpolymerisate") sind solche der Monomeren Ethylen, Propylen, Vinylacetat, Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierte Styrole, Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituierte-Maleinimide, Chloropren, Butadien-1,3, Isopropen, C₁-C₁₈-Alkylacrylate und -Methacrylate.

Insbesondere kommen in Frage:

15 - kautschukfreie Vinylpolymerisate (A.1)

- kautschukhaltige Vinylpolymerisate, z.B. Pfropfpolymerisate von Vinylmonomeren auf einen Kautschuk (A.2)

- Mischungen aus kautschukfreien (A.1) und kautschukhaltigen (A.2) Vinylpolymerisaten.

20

Bevorzugte Vinylpolymerisate A.1 sind Copolymerisate aus einerseits Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol oder Mischungen (A.1.1) und andererseits Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertes Maleinimid oder Mischungen (A.1.2).

Bevorzugt enthalten diese Copolymerisate 50 bis 98 Gew.-% A.1.1 und 50 bis 2 Gew.-% A.1.2.

25 Besonders bevorzugte Copolymerisate A.1 sind solche aus Styrol, Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat, aus α -Methylstyrol, Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat sowie aus Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril und gegebenenfalls Methylmethacrylat.

Die bekanntesten sind Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate, die durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation hergestellt werden können. Die Copolymerisate 30 A.1 besitzen vorzugsweise Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) von 15.000 bis 200.000.

Weitere besonders bevorzugte Copolymerisate A.1 sind statistisch aufgebaute Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die z.B. durch eine kontinuierliche Masse- oder Lösungspolymerisation bei unvollständigen Umsätzen aus dem entsprechenden Monomeren hergestellt werden können. Ihre Zusammensetzung kann innerhalb weiter 35 Grenzen variiert werden. Bevorzugt enthalten sie 5 bis 25 Gew.-% Maleinsäureanhydrideinheiten.

Anstelle von Styrol können diese Polymerisate auch kernsubstituierte Styrole, wie p-Methylstyrol, Vinyltoluol, 2,4-Dimethylstyrol und andere substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, enthalten.

Die kautschukhaltigen Vinylpolymerisate A.2 umfassen z.B. Pfropfcopolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens zwei der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien- 40 1,3, Isopropen, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat, C₁-C₁₈-Alkylacrylate und -methacrylate. Solche Polymerisate sind z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Höubner-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, "Toughened Plastics", Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben. Bevorzugte Polymerisate A.2 sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

45 Bevorzugte kautschukartige Vinylpolymerisate A.2 sind Pfropfpolymerisate aus:

A.2.1 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80, Gew.-Teilen, einer Mischung aus

50 A.2.1.1 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituierten Styrolen, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

A.2.1.2 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

55 A.2.2 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70, Gew.-Teile Kautschuk-Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate A.2 sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder Alkylacrylaten oder -Methacrylaten gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der

DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Polymerisate A.2 sind ABS-Polymerisate, wie sie z.B. in der DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) und in der DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) beschrieben sind.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate A.2 sind erhältlich durch Pfropfpolymerisation von

- α. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat A.2, von Acrylsäureestern oder Methacrylsäureestern oder von 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%; bezogen auf Gemisch, Acrylnitril, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol (als Pfropfgrundlage A.2.1) auf
- β. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfpolymerisat A.2, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf β, Butadienresten (als Pfropfgrundlage A.2.2),

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfropfgrundlage β mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfropfpolymerisats A.2 0,05 bis 2 μm , vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm beträgt.

Acrylsäureester bzw. Methacrylsäureester α sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat.

Das Butadienpolymerisat β kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf β, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Styrol, Acrylnitril, C₁-C₄-Alkylester oder Acryl- oder Methacrylsäure (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether) enthalten. Bevorzugt ist Polybutadien.

Bei der Pfropfpolymerisation werden die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht vollständig auf die Pfropfgrundlage polymerisiert; erfindungsgemäß schließen Pfropfpolymerisate A.2 aber Produkte ein, die durch Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

Der Pfropfgrad G ist das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage (Dimensionslose Zahl).

Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugemessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Weitere besonders bevorzugte Polymerisate A.2 sind Pfropfpolymerisate aus

- τ. 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf A.2, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfropfgrundlage A.2.2 und
- δ. 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf A.2, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von 1. entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur über 25°C hätten, als Pfropfmonomere A.2.1.

Die Acrylatkautschuke τ der Polymerisate A.2 sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf τ, anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethyl-hexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkyl-ester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfpfgrundlage τ .

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfpfgrundlage τ zu beschränken.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfgrundlage dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-Alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfpfgrundlage τ sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

Weitere geeignete Pfpfgrundlagen gemäß A.2.2 sind Silikonkautschuke mit pfpfaktiven Stellen, wie sie in DE-OS 37 04 657, DE-OS 37 04 655, DE-OS 36 31 540 und DE-OS 36 31 539 beschrieben werden.

Der Gelgehalt der Pfpfgrundlage A.2.2 wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Die Pfpfpolymerisate A. 2 können nach bekannten Verfahren wie Masse-, Suspensions-, Emulsions- oder Masse-Suspensionsverfahren hergestellt werden.

Die Polycarbonate A können auch teilweise durch Polyester ersetzt werden.

Bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate. Diese sind Reaktionsprodukte von aromatischen Dicarbonsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen und cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch), Band VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4-Reste. Neben Terephthalsäureresten sind 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacin-, Azelain- oder Cyclohexandiessigsäure. Neben Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Resten sind 0 bis 20 Mol-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1-4-Di(β -hydroxyethoxyphenyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basier Carbonsäuren, wie sie in DE-OS 1 900 270 und US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Penterythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure (oder deren reaktionsfähigen Derivaten, z.B. deren Dialkylestern) und Ethandiol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind sowie deren Mischungen.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Diole hergestellt sind; besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate. In den Copolyestern können die verschiedenen Diolreste in Form von Blöcken oder statistisch verteilt vorliegen.

Die Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,4 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Tl.) bei 25°C.

Feinstteilige anorganische Pulver B

bestehen aus einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe und 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt 2. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt 3. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe oder aus Verbindungen dieser Metalle mit den Elementen Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Schwefel und Silicium.

Bevorzugt bestehen die feinstteiligen anorganischen Pulver aus TiN, TiO₂, SiO₂, SnO₂, WC, ZnO, Böhmit, ZrO₂, Al₂O₃, Aluminiumphosphate, Eisenoxide. Mischungen und dotierte Verbindungen sind ebenfalls verwendbar.

Besonders bevorzugt sind Aluminiumoxide, z.B. Böhmit, TiO₂ und TiN.

Die Pulver können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Kunststoffe A eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Kunststoff A und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven und anderen Additiven, Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von Thermoplasten A und den feinstteiligen anorganischen Pul-

vern, z.B. durch Cofällung einer wäßrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar.

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser sind 0,1 bis 100 nm, bevorzugt 1 bis 50 nm, insbesondere 1 bis 30 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

Additive C

Additive C im Sinne der Erfindung sind Flammschutzmittel. Dabei sind sowohl halogenhaltige als auch halogenfreie Verbindungen geeignet.

Geeignete Halogenverbindungen sind organische Chlor- und/oder Bromverbindungen, die bei der Herstellung und Verarbeitung der erfindungsgemäßen Formmassen stabil sind, so daß keine korrosiven Gase freigesetzt werden und die Wirksamkeit dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Halogenhaltige Additive C sind beispielsweise

1. Chlorierte und bromierte Diphenyle, wie Octachlordiphenyl, Decachlordiphenyl, Octabromdiphenyl, Decabromdiphenyl.

2. Chlorierte und bromierte Diphenylether, wie Octa- und Decachlordiphenylether und Octa- und Decabromdiphenylether.

3. Chloriertes und bromiertes Phthalsäureanhydrid und seine Derivate, wie Phthalimide und Bisphthalimide, z.B. Tetrachlor- und Tetrabromphthalsäureanhydrid, Tetrachlor- und Tetrabromphthalimid, N,N'-Ethylen-bis-tetrachlor- und N,N'-Ethylen-bis-tetrabromphthalimid, N-Methyltetrachlor- und N-Methyltetrabromphthalimid.

4. Chlorierte und bromierte Bisphenole, wie 2,2-Bis-(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-di-brom-4-hydroxyphenyl)-propan.

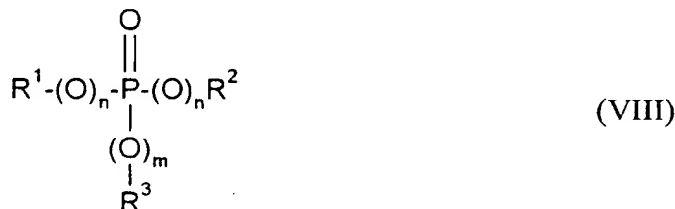
5. 2,2-Bis-(3,5-di-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan-Oligocarbonat und 2,2-Bis-(3,5-di-brom-4-hydroxyphenyl)-propan-Oligocarbonat mit einem mittleren Polykondensationsgrad von 2-20.

Bromverbindungen werden gegenüber den Chlorverbindungen bevorzugt und halogenfreie Verbindungen gegenüber diesen.

Vorzugsweise als Flammschutzmittel C geeignet sind alle üblicherweise hierfür verwendeten Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphinoxide und Derivate von Säuren des Phosphors und Salze von Säuren und Säurederivaten des Phosphors.

Bevorzugt werden Derivate (z.B. Ester) von Säuren des Phosphors und deren Salze, wobei Säuren des Phosphors, Phosphorsäure, Phosphonsäure, Phosphinsäure, phosphorige Säure, auch jeweils in dehydratisierter Form einschließt, Salze bevorzugt Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze dieser Säuren sind und auch deren Derivate (beispielsweise teilveresterter Säuren) eingeschlossen sind.

Besonders bevorzugte Phosphorverbindungen sind solche der Formel (VIII)



in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein gegebenenfalls halogeniertes C_1 - C_8 -Alkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl oder ein gegebenenfalls halogeniertes und/oder alkyliertes und/oder aralkyliertes C_6 - C_{30} -Aryl, und "n" und "m" unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

Diese Phosphorverbindungen sind generell bekannt (siehe beispielsweise Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 18, Seiten 301 ff, 1979). Die aralkylierten Phosphorverbindungen sind beispielsweise in der DE-OS 38 24 356.0 beschrieben.

Gegebenenfalls halogenierte C_1 - C_8 -Alkylreste gemäß (VIII) können einfach oder mehrfach halogeniert, linear oder

verzweigt sein. Beispiele für Alkylreste sind Chloethyl, 2-Chlorpropyl, 2,3-Dibrompropyl, Butyl, Methyl oder Octyl.

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte C₅-oder C₆-Cycloalkyle gemäß (VIII) sind gegebenenfalls einfach bis mehrfach halogenierte und/oder alkylierte C₅- oder C₆-Cycloalkyle, also z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 3,3,5-Trime-thylcyclohexyl und vollchloriertes Cyclohexyl.

Gegebenenfalls halogenierte und/oder alkylierte und/oder aralkylierte C₆-C₃₀-Arylreste gemäß (VIII) sind gegebe-nenfalls ein oder mehrkernig, einfach oder mehrfach halogeniert und/oder alkyliert und/oder aralkyliert, z.B. Chlorphe-nyl, Bromphenyl, Pentachlorphenyl, Pentabromphenyl, Phenyl, Kresyl, Isopropylphenyl, benzylsubstituiertes Phenyl und Naphthyl.

Erfindungsgemäß einsetzbare Phosphorverbindungen gemäß Formel (VIII) sind z.B. Tributylphosphat, Tris-(2-chloethyl)phosphat, Tris-(2,3-dibrompropyl)phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)phosphat, Tris-(p-benzylphenyl)phos-phat, Triphenylphosphinoxid, Methanphosphonsäuredimethylester, Methanphosphonsäuredipentylester und Phenylp-hosphonsäurediethylester.

Geeignete Flammenschutzmittel sind auch dimere und oligomere Phosphate, deren Molekulargewicht kleiner 2000 g/Mol, vorzugsweise kleiner 1000 g/Mol ist. Diese sind beispielsweise in der EP-A 0 363 608 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zusätzliche Additive, Glasfaser oder Polymere, die nicht thermopla-stisch verarbeitbar sind wie beispielsweise Polytetrafluorethylen, in den üblichen Mengen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können hergestellt werden, indem man die Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise bei 200 bis 350°C, in üblichen Vorrichtungen, wie Innenkne-tern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken, schmelzcompoundiert oder schmetzextrudiert. Die Bestandteile können nacheinander oder gleichzeitig gemischt werden. In speziellen Fällen kann es günstig sein, aus den niedermolekularen Additiven und den Magnesium-Aluminium Silikaten Vormischungen herzustellen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Formmassen durch Mischen der Komponenten bei erhöhter Temperatur.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art, z.B. durch Spritzgießen, verwendet werden. Beispiele für Formkörper sind:

Gehäuseteile (z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpresen, Kaffeemaschinen, Mixer), Abdeckplatten für das Bauge-werbe oder Automobilteile. Sie werden außerdem für elektrische Geräte, z.B. für Steckerleisten, eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Formkörper können auch durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien hergestellt werden.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung der beschriebenen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern.

Beispiele

Thermoplastische Polycarbonate

A1 Lineares Bisphenol-A-Polycarbonat mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,286 (gemessen in CH₂Cl₂ bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

A2 Styrol/Acrylnitril-Copolymeriat (Styrol/Acrylnitril-Gew.-Verhältnis 72:28) mit einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid bei 20°C).

A3 Ppropfpolymerisat von 45 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 72:28 auf 55 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser d₅₀ = 0,4 µm), hergestellt durch Emulsi-onspolymerisation.

A4 Ppropfpolymerisat A3 + Polytetrafluorethylen

Das Tetrafluorethylenpolymerisat wird als koagulierte Mischung aus einer SAN-Ppropfpolymerisat-Emulsion gemäß A3 in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis Ppropfpolymerisat A3 zum Tetrafluorethylenpolymerisat in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluore-thylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, die Teilchengröße liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Ppropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und eine mittlere Latexteilchen-größe von 0,4 µm.

Additive B

Feinstteiliges anorganisches Pulver B

- B1. 160 g TiN werden in 500 ml Wasser unter starkem Rühren dispergiert (Dispersion D1). Die Teilchengröße des TiN beträgt 70 nm.
1840 g wäßrige Dispersion des Ppropfpolymerisats A3 (36,2 % Feststoff) werden vorgelegt und die TiN/Wasser-Dispersion (Dispersion 1) unter starkem Rühren in 60 min zudosiert. Dabei wird der pH-Wert der wäßrigen Dispersion des Ppropfpolymerisats A3 oberhalb von 9 gehalten. Die entstandene Dispersion wird 6 h intensiv gerührt. Anschließend wird der Latex gefällt. Dazu wird eine Fällflotte bestehend aus 10 l Wasser, 100 ml konzentrierter Essigsäure und 200 g Bittersalz ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) vorgelegt. Die Flotte wird auf 30°C aufgeheizt. Unter Rühren wird die Dispersion zugegeben, auf 100°C aufgeheizt und 10 min bei dieser Temperatur belassen. Die Fällung wird durch Wasserzugabe abgekühlt und auf einem Planfilter sulfatfrei gewaschen. Das entstandene Pulver wird bei 70°C getrocknet. Die Mischung enthält 8 Gew.-% TiN. Die Teilchengröße des TiN beträgt 70 nm.
- B2. Herstellung analog B1. TiN wird ersetzt durch TiO_2 . Die fertige Mischung enthält 7,5 Gew.-% TiO_2 . Die Teilchengröße des eingesetzten TiO_2 beträgt 5 nm.
- B2.1 Herstellung analog B1. Das statt TiN benutzte TiO_2 hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 250 nm. Seine Menge in der Mischung beträgt 7,5 Gew.-%.
- B3. Herstellung analog B1. TiN wird durch Böhmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ersetzt. Die fertige Mischung enthält 8,0 Gew.-% Böhmit.
Die Teilchengröße des Böhmit beträgt 12 nm.
- C. Flammenschutzmittel
m-Phenyl-bis-diphenylphosphat

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Die flammwidrigen thermoplastischen Formmassen werden hergestellt durch Kneten der Bestandteile A, B und C in einem Kleinknetter vom Typ W 50 E der Firma BRABENDER OHG, Duisburg bei 210 bis 230°C, einer Drehzahl von 60 min^{-1} und einer Knetdauer von 10 min. Die hergestellten Formmassen wurden auf einer elektrisch beheizbaren Laborpresse vom Typ POLYSTAT 200 T der Firma SCHWABENTHAN zu Platten von 1,6 mm Dicke verpreßt. Die Preßtemperatur betrug 200°C, der Preßdruck 200 bar und die Preßdauer 5 min.

Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127 mm x 12,7 mm x 1,6 mm gemessen.

Die Stäbe wurden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einem Streifen Verbandstoff befand. Jeder Probestab wurde einzeln mittels zweier aufeinanderfolgenden Zündvorgängen von 10 s Dauer entzündet. Die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang wurden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wurde ein Bunsenbrenner mit einer 10 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von $3,73 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3$ (1000 BUT per cubic foot) benutzt.

Zur Beurteilung des Brandverhaltens wurde jeder Probekörper zweimal für die Dauer von jeweils 10 s beflammt. Nach dem Entfernen der Zündquelle wurde die Nachbrennzeit gemessen. Für jeden Versuch wurden fünf Probekörper verwendet und die 5 gemessenen Brennzeiten gemittelt.

Tabelle 1

| Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen | | | | | | | | | | |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------------|------------------|-------------|------------|-----------------------------|
| Bsp. | A1 (Gew.-%) | A2 (Gew.-%) | A3 (Gew.-%) | A4 (Gew.-%) | B1 (Gew.-%) | B2 (Gew.-%) | B2.1 (Gew.-%) | B3 (Gew.-%) | C (Gew.-%) | Brandzeit (s) ¹⁾ |
| 1 ²⁾ | 70 | 3 | 8 | 4 | - | - | - | - | 15 | 4,0 |
| 2 | 70 | 5 | 6 | - | 4 | - | - | - | 15 | 2,4 |
| 3 | 70 | 5 | - | - | 10 | - | - | - | 15 | 1,9 |
| 4 | 70 | 5 | 6 | - | - | 4 | - | - | 15 | 1,1 |
| 5 | 70 | 5 | - | - | - | 10 | - | - | 15 | 0,5 |
| 6 | 70 | 5 | 6 | - | - | - | - | 4 | 15 | 0,6 |
| 7 | 70 | 5 | - | - | - | - | - | 10 | 15 | 0,4 |
| 8 ²⁾ | 70 | 5 | 6 | - | - | - | 4 | - | 15 | 6,1 |
| 9 ²⁾ | 70 | 5 | - | - | - | - | 10 | - | 15 | 4,4 |

1) Brandverhalten: durchschnittliche Nachbrennzeit in Sekunden

2) Vergleichsversuche

Aus den erfindungsgemäßen Beispielen 2 bis 7 geht klar hervor, daß eine Kombination aus feinstteiligem anorganischen Pulver und einem Phosphat als Flammenschutzmittel zu einer deutlichen Reduktion der Nachbrennzeiten der Polycarbonat/ABS-Formmassen führen. In diesem Sinne sind verschiedene Metalverbindungen wie TiN, TiO₂ oder Al₂O₃ · H₂O (Böhmit) geeignet.

Ein großteiliges anorganisches Pulver (Vergleichsversuch 8) zeigt diesen Effekt nicht.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend:

A. thermoplastisches Polycarbonat

B. 0,01 bis 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (A) feinstteiliges anorganisches Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 100 nm

und

C. 0,1 bis 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile (A) eines Flammenschutzmittels.

2. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei das Polycarbonat teilweise durch thermoplastische Polyester ersetzt ist.

3. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei das Polycarbonat A teilweise durch thermoplastische Homo- oder Copolymerisate ersetzt ist.

4. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend thermoplastische Homo- oder Copolymerisate aus

50 bis 98 Gew.-% Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituiertem Styrol, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus und

50 bis 2 Gew.-% Acrylnitril, Methacrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, N-substituiertem Maleinimid und Mischungen daraus.

5. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Pfropfpolymerisate harzbildender Vinylmonomere auf einen Kau-

tschuk.

6. Formmassen gemäß Anspruch 5, worin die Pfpfopolymerisate erhalten werden durch Pfpfopolymerisation von

5 bis 95 Gew.-Teilen, einer Mischung aus

50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierten Styrolen, C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, C₁-C₈-Alkylacrylaten oder Mischungen dieser Verbindungen und

5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, C₁-C-Alkylacrylaten, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierten Maleinimiden oder Mischungen dieser Verbindungen auf

5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

7. Formmassen gemäß Anspruch 5, worin der Kautschuk ein Dienkautschuk, Acrylatkautschuk, Silikonkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk ist.

8. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Mischungen aus thermoplastischen Polycarbonaten und Pfpfopolymerisate harzbildender Vinylmonomere auf einen Kautschuk.

9. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als B Metallverbindungen aus Metallen der 3. bis 5. Hauptgruppe oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems.

10. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als B Oxide von Metallen der 3. bis 5. Hauptgruppe oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems.

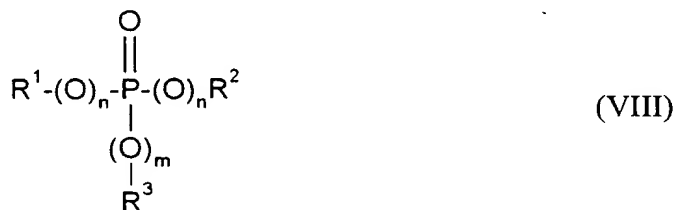
11. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als B TiN.

12. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als B TiO₂, Aluminiumoxide.

13. Thermoplastische Formmasse nach Anspruch 1 enthaltend als (C) ein halogenfreies Flammenschutzmittel.

14. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Flammenschutzmittel C Phosphorverbindungen.

15. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als C Phosphorverbindungen der Formel (VIII)



in dem R¹, R² und R³ unabhängig voneinander einer C₁-C₈-Alkyl oder gegebenenfalls halogeniertes C₅- oder C₆-Cycloalkyl oder einer gegebenenfalls alkylierten oder aralkylierten C₆-C₃₀-Aryl, und "n" und "m" unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

16. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als C dimere und oligomere Phosphate mit einem Molekulargewicht kleiner als 2 000 g/mol.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 2605

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| X | EP-A-0 416 407 (BAYER AG) 13.März 1991 * Seite 9, Zeile 44 - Zeile 46 * * Ansprüche 1-4 * | 1-6 | C08K13/08 //(C08K13/08, 3:00,11:00) |
| X | EP-A-0 209 033 (BAYER AG) 21.Januar 1987 * Beispiel 1 * * Ansprüche 1,4 * | 1 | |
| A | WO-A-93 09169 (PQ CORP) 13.Mai 1993 * Ansprüche 1-8 * | 1-16 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
| | | | C08K |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenamt DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 21.Oktober 1996 | Prüfer Siemens, T |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |

EPO FORM 150 03.92 (P04/C03)